

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005年1月6日 (06.01.2005)

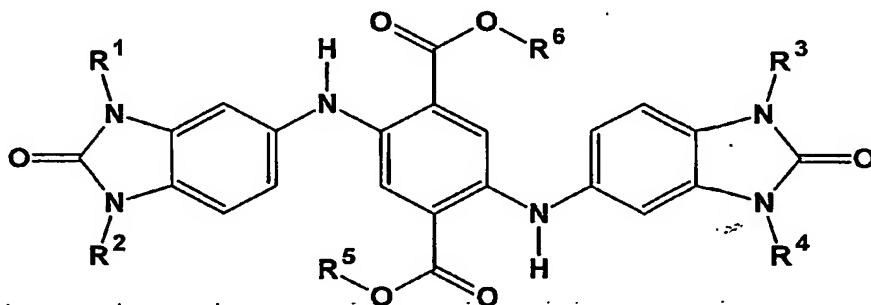
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/000973 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C09B 57/00, C07D 235/26 (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA, Masatake et al.); 〒104-8453 東京都中央区八重洲2丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/009224
- (22) 国際出願日: 2004年6月23日 (23.06.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-182574 2003年6月26日 (26.06.2003) JP
特願2003-329835 2003年9月22日 (22.09.2003) JP
特願 2003-429203
2003年12月25日 (25.12.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日本インキ化学工業株式会社 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒174-8520 東京都板橋区坂下3丁目35番58号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 保坂 正喜 (HOSAKA, Masaki) [JP/JP]; 〒285-0038 千葉県佐倉市弥勒町52-1 ハイホーム佐倉2-101 Chiba (JP).
武井 俊夫 (TAKEI, Toshio) [JP/JP]; 〒314-0031 茨城県鹿嶋市宮中5279-17 Ibaraki (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: BENZIMIDAZOLONE COMPOUND

(54) 発明の名称: ベンツイミダゾロン化合物



(1)

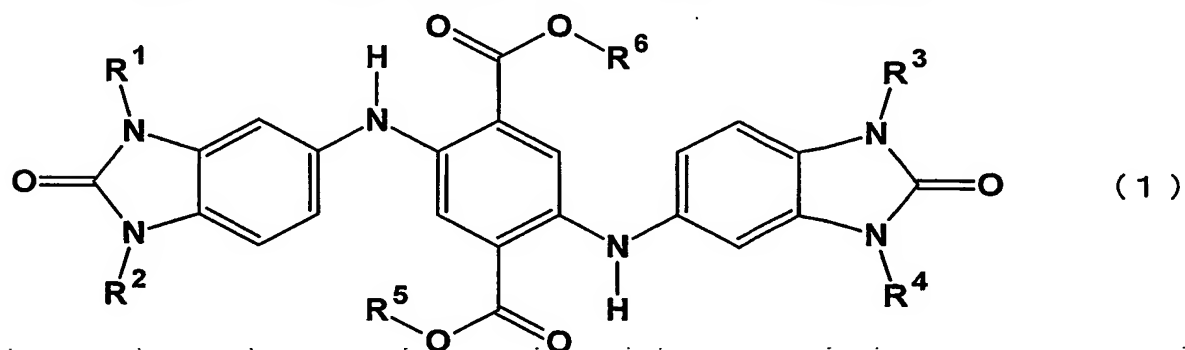
(57) Abstract: A benzimidazolone compound is disclosed which has a plurality of hues in a single structural formula and good dispersibility in a binder resin and thus is useful as a pigment. The benzimidazolone compound is further useful as a pigment since it suffers little aggregation even when two or more kinds of the compound having different hues are used at the same time for obtaining an aimed hue. The benzimidazolone compound is represented by the following general formula (1): (wherein R¹, R², R³ and R⁴ independently represent a hydrogen atom, an alkyl group having 1-5 carbon atoms or an alkoxy group having 1-5 carbon atoms; and R⁵ and R⁶ independently represent an alkyl group having 1-5 carbon atoms).

[続葉有]

(57) 要約:

単一の構造式で複数の色相を有し、バインダー樹脂への分散性が良好な顔料として有用なベンツイミダゾロン化合物を提供すること、さらには、目的とする色相を得るために、色相が異なる前記化合物を2種以上併用しても凝集が少ない、顔料として有用なベンツイミダゾロン化合物を提供すること。

下記一般式(1)で表わされるベンツイミダゾロン化合物。



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基、又は炭素原子数1～5のアルコキシ基を表わし、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して炭素原子数1～5のアルキル基を表わす。)

明 細 書

ベンツイミダゾロン化合物

技術分野

本発明は、単一の構造式で複数の色相を有し、バインダー樹脂への分散性が良好である顔料として有用なベンツイミダゾロン化合物に関する。

本願は、2003年6月26日に出願された特願2003-182574号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

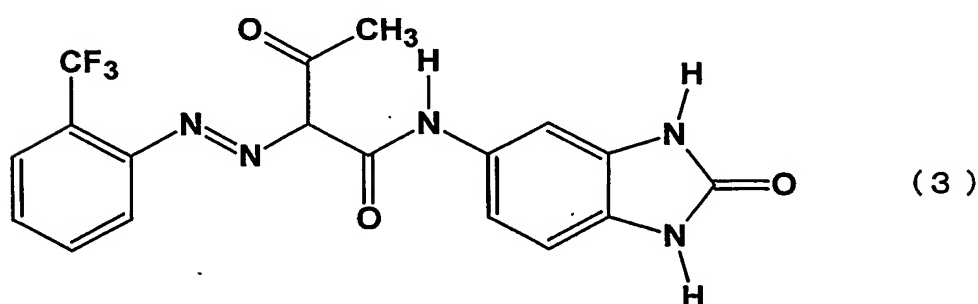
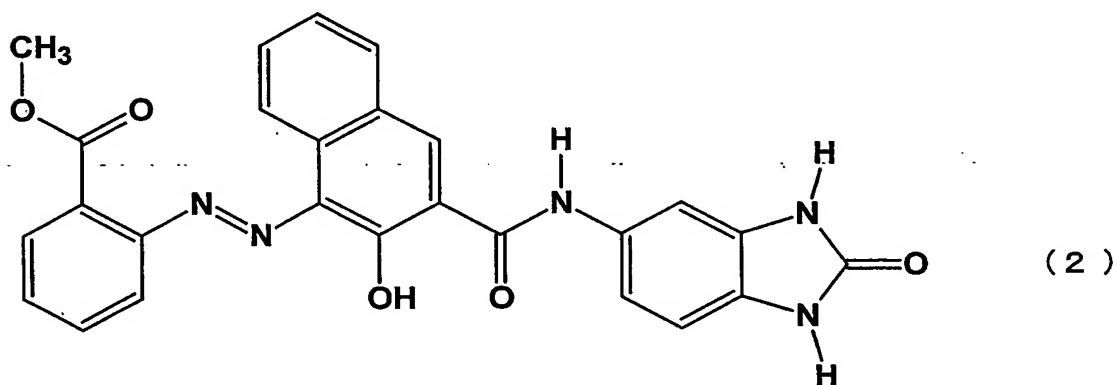
従来より、顔料を分散させた塗料において、顔料の種類によっては、分散安定性が乏しいために、顔料の凝集や、顔料とバインダー樹脂との分離（以下、「ニス別れ」という。）を生じる問題があった。これらの問題を解決する方法として、塗料中に顔料分散剤を添加する方法が知られている。しかしながら、顔料分散剤は顔料の分散性を改善する反面、塗膜の耐候性や耐熱性を低下させたり、顔料分散剤が有色であった場合には目的とする色相が得られないといった問題点もあった。

また、中間色の塗料を得る場合、例えば、赤色と黄色の中間色の塗料では、赤色の色相を有するジケトピロロピロール系顔料やキナクリドン系顔料、ジアミノアントラキノン系顔料等と、黄色の色相を有するアゾ系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料等との構造式の異なる顔料同士を併用することになる。

構造式が異なる複数の顔料を含有する塗料の場合、1種類の顔料を含有する塗料に比べ、さらに顔料の凝集やニス別れを生じやすい傾向がある。このような顔料の凝集を防止するために、塗料に顔料分散剤を添加することになる。ここで、最適な顔料分散剤は、顔料の構造式ごとに異なることが多いため、構造式が異なる複数の顔料を用いて中間色を調色した場合、複数の顔料分散剤を用いることになる。ところが、一方の顔料に最適な顔料分散剤は、同時に用いた他方の顔料の分散性に悪影響を及ぼし、分散安定性を低下させて凝集させることがある。した

がって、顔料分散剤を複数併用する場合には、その組み合わせに細心の注意を払う必要があった。

類似の構造式で複数の色相を有する顔料を併用して中間色の塗料を得る方法もある。このような類似の構造式で複数の色相を有する顔料としては、例えば、下記式(2)(以下、「化合物(2)」という。)や下記式(3)(以下、「化合物(3)」という。)で表されるベンツイミダゾロン系化合物が知られている(W. Herbst, K. Hunger 著「Industrial Organic Pigments Second, Completely Revised Edition」VCH Verlagsgesellschaft mbH、1997年、p. 345-370参照)。



これらのベンツイミダゾロン系化合物は、その分子中にナフタレン環を有する場合、赤色から茶色の色相(例示した化合物(2)は赤色)の顔料となることが知られている。また、ナフタレン環を有しない場合、黄色から橙色の色相(例示した化合物(3)は黄色)の顔料となることが知られている。

しかしながら、構造式が類似している化合物(2)と化合物(3)とを併用し

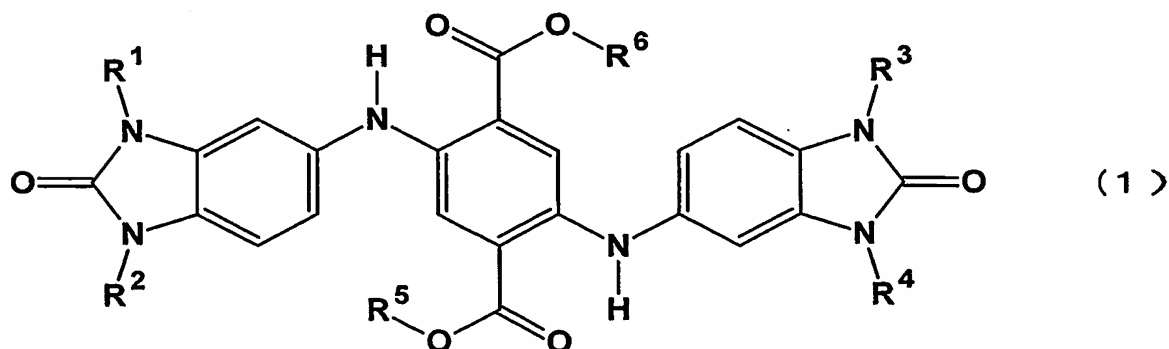
て調製した塗料においても、同様に顔料同士が凝集しやすいため、目的の色相が得られない問題があった。

発明の開示

本発明が解決しようとする課題は、単一の構造式で複数の色相を有し、バインダー樹脂への分散性が良好な顔料として有用なベンツイミダゾロン化合物を提供すること、さらには、目的とする色相を得るために、色相が異なる前記化合物を2種以上併用しても凝集が少ない、顔料として有用なベンツイミダゾロン化合物を提供することである。

本発明者らは、単一の構造式を有する化合物が複数の色相を示せば、それらを混合して中間色を調色しても、顔料の凝集を抑制することができるとの考えを基に、上記の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、分子内水素結合によって平面構造を有する3つの六員環を形成することができる官能基を導入したベンツイミダゾロン化合物が、単一の構造式でありながら複数の色相を有することを見出した。さらに、このベンツイミダゾロン化合物は、単一の色相のものを用いた場合でも、色相の異なるものを併用した場合でも、顔料分散剤を添加することなく、ニス別れを生じない分散安定性に優れた塗料が得られることを見出した。

すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表わされるベンツイミダゾロン化合物を提供するものである。



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基、又は炭素原子数1～5のアルコキシ基を表わし、 R^5 及び R^6 は、

それぞれ独立して炭素原子数 1 ～ 5 のアルキル基を表わす。)

本発明の一般式 (1) で表わされるベンツイミダゾロン化合物は、顔料分散剤を添加しなくても分散安定性に優れるため、印刷インキ、塗料、各種プラスチック用着色剤、トナー、インクジェット用インキ、カラーフィルター等の着色用顔料として有用である。特に、前記一般式 (1) における R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 がすべて水素原子であり、かつ R^5 及び R^6 がメチル基である化合物は、単一の構造式であるが、その結晶構造の相違によって、鮮やかな赤色、黄色、赤紫色、青みの赤色といった異なる色相を有するので、単独で用いるばかりでなく、中間色を得る際の調色用顔料として、これら色相の異なる顔料を 2 種以上併用しても、顔料の凝集を抑制できるため非常に有用である。

図面の簡単な説明

図 1 は実施例 1 で得られた本発明の化合物 (1 H) の α 型結晶の X 線回折図である。

図 2 は実施例 2 で得られた本発明の化合物 (1 H) の β 型結晶の X 線回折図である。

図 3 は実施例 3 で得られた本発明の化合物 (1 H) の γ 型結晶の X 線回折図である。

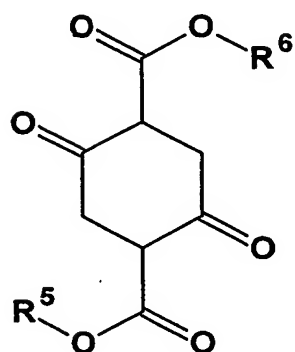
図 4 は実施例 4 で得られた本発明の化合物 (1 H) の δ 型結晶の X 線回折図である。

発明を実施するための最良の形態

合成方法 1

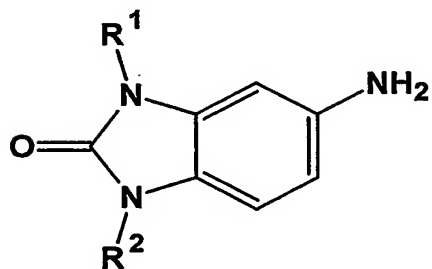
一般式 (1) において、 R^1 と R^4 が同じ基で、かつ R^2 と R^3 が同じ基であるベンツイミダゾロン化合物は、1 当量の下記一般式 (4) で表わされる化合物 (以下、「化合物 (4)」という。) と、1 当量の下記一般式 (5) で表わされる化合物 (以下、「化合物 (5)」という。)、及び 1 当量の下記一般式 (6) で表わされる化合物 (以下、「化合物 (6)」という。) を 1, 3-ジメチルー 2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルー 2

ーピロリドン等の非プロトン性極性溶媒中、硫酸、塩酸、リン酸等の酸の存在下で、150～180℃の温度で8～14時間反応させた後、室温まで冷却し、析出した結晶を通常の方法によりろ過、洗浄、乾燥、粉砕することにより得ることができる。



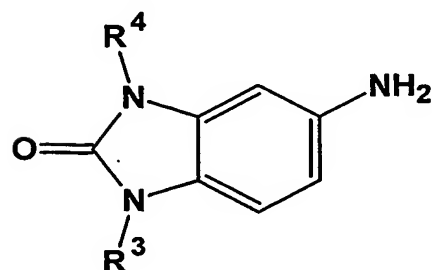
(4)

(式中、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して炭素原子数1～5のアルキル基を表わす。)



(5)

(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基、又は炭素原子数1～5のアルコキシ基を表わす。)



(6)

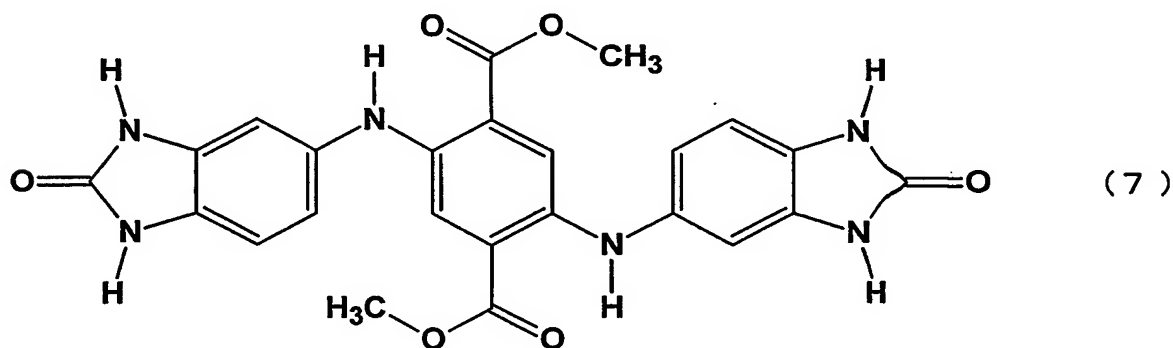
(式中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～5のアルキ

ル基、又は炭素原子数 1～5 のアルコキシ基を表わす。)

合成方法 2

一般式 (1) において、 R^1 と R^4 が異なる基であるか、又は R^2 と R^3 が異なる基であるベンツイミダゾロン化合物は、前記の合成方法 1 と同様の反応条件で、まず、1 当量の化合物 (4) と 1 当量の化合物 (5) とを反応させ、この反応生成物に化合物 (6) を反応させた後、得られた反応物を室温まで冷却し、析出した結晶を通常の方法によりろ過、洗浄、乾燥、粉碎することにより得ることができる。

一般式 (1) の中でも、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 が、すべて水素原子で、かつ R^5 及び R^6 がメチル基である下記式 (7) で表される化合物 (以下、「化合物 (7)」という。) は、単一の構造式で、下記の α 型結晶、 β 型結晶、 γ 型結晶及び δ 型結晶の 4 つの結晶型が得られるので好ましい。



α 型結晶

(1) X線回折ピーク

Cu-K α 特性X線に対するブラッグ角 2θ が $9.9 \pm 0.2^\circ$ 、 $12.8 \pm 0.2^\circ$ 、 $15.0 \pm 0.2^\circ$ 及び $25.0 \pm 0.2^\circ$ に回折ピークを有する。

(2) 色相

鮮やかな赤色の色相を有する。

(3) 製造方法

前記の合成方法 1 の方法によって得ることができる。

β 型結晶

(1) X線回折ピーク

Cu-K α 特性X線に対するブラッグ角 2θ が $14.3 \pm 0.2^\circ$ 、 $16.6 \pm 0.2^\circ$ 、 $24.2 \pm 0.2^\circ$ 及び $24.8 \pm 0.2^\circ$ に回折ピークを有する。

(2) 色相

鮮やかな黄色の色相を有する。

(3) 製造方法

前記の α 型結晶を、N, N-ジメチルホルムアミド中、 $60 \sim 120^\circ\text{C}$ の温度で加熱を行うことにより、赤色結晶が徐々に黄色結晶へと変化する。6時間以上加熱した後、室温まで冷却し、通常の方法でろ過、洗浄、乾燥を行うことによって得ることができる。

γ 型結晶

(1) X線回折ピーク

Cu-K α 特性X線に対するブラッグ角 2θ が $9.9 \pm 0.2^\circ$ 、 $14.3 \pm 0.2^\circ$ 、 $16.3 \pm 0.2^\circ$ 、 $24.5 \pm 0.2^\circ$ 及び $26.0 \pm 0.2^\circ$ に回折ピークを有する。

(2) 色相

鮮やかな赤紫色の色相を有する。

(3) 製造方法

前記の α 型結晶を、食塩、硫酸ナトリウム等の水溶性無機塩の摩砕媒体及びジエチレングリコール等の液状摩砕助剤とともに、ボールミル、アトライタ、振動ミル、ニーダー等の機械的剪断力を与える装置により摩砕混練処理した後、この摩砕混練物を、摩砕媒体及び液状摩砕助剤を溶解し結晶を溶解しない溶媒に解膠し、通常の方法でろ過、洗浄、乾燥、粉砕することによって得ることができる。

(δ 型結晶)

(1) X線回折ピーク

Cu-K α 特性X線に対するブラッグ角 2θ が $12.8 \pm 0.2^\circ$ 、 $15.8 \pm 0.2^\circ$ 、 $25.0 \pm 0.2^\circ$ 及び $26.5 \pm 0.2^\circ$ に回折ピークを有する。

(2) 色相

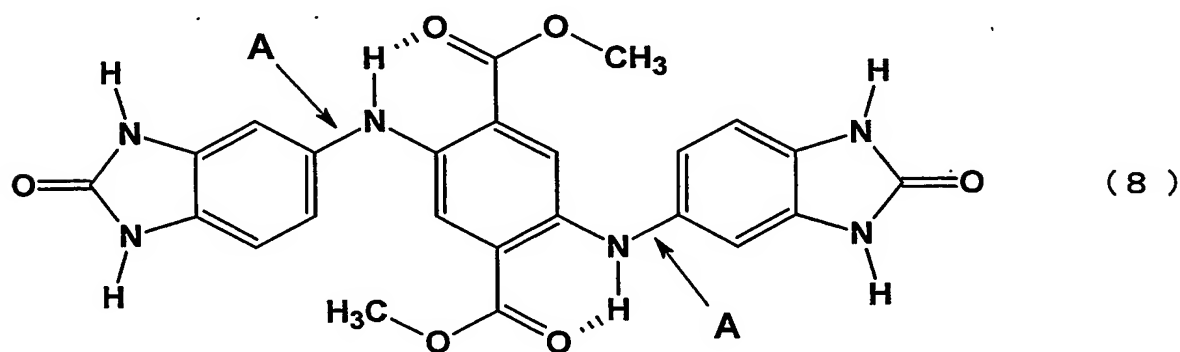
鮮やかな青みの赤色の色相を有する。

(3) 製造方法

前記の α 型結晶、 β 型結晶又は γ 型結晶を、濃硫酸に溶解した後、氷水中に投入し再析出させることにより、青みの赤色の結晶が析出する。得られた青みの赤色のスラリーを、通常の方法でろ過、洗浄、乾燥、粉砕することによって得ることができる。

上記の4つの結晶型が、それぞれ異なる色相を有する理由について、詳細なことは判明していないが、下記のようなことが推測される。

前記の化合物(7)は、構造式の中心に1つの芳香環を有している。この芳香環に結合している2つのアミノ基と2つのカルボン酸エステル基中のカルボニル基がそれぞれ分子内で水素結合を形成すると、中心の芳香環を含んだ連続した3つの六員環を形成する(下記、式(8)を参照。)。この3つの六員環により形成された平面が発色団となり、赤色系の色相を有する結晶(α 型結晶、 γ 型結晶及び δ 型結晶)になると考えられる。



また、 α 型結晶、 γ 型結晶及び δ 型結晶の間で色相が異なるのは、各結晶中で、前記の式(8)中の分子内水素結合により形成した六員環を含む3つの六員環により形成された平面とベンツイミダゾロン基の平面との間の角度が、矢印「A」で示される結合部分の回転により変化するためと考えられる。

一方、有機溶剤中での加熱処理により、前記の2つのアミノ基と2つのカルボン酸エステル基中のカルボニル基により形成された分子内水素結合が切断された場合、分子内の発色団となっていた平面を形成する部分が中心の芳香環のみとなるため、発色団としての寄与が小さくなり、黄色系の色相を有する結晶(β 型結晶)になると考えられる。

実施例

以下、本発明を実施例により説明する。また、特に断わりのない限り実施例中の「部」、「%」は質量基準である。

実施例 1

5-アミノベンツイミダゾロン 43.6部、ジメチルサクシニルサクシネート 30部、濃硫酸 13.4部を1, 3-ジメチルー2-イミダゾリジノン 750部に加え、180℃で14時間攪拌した。室温まで冷却した後、析出物をろ過し、不純物を除去するため、1, 3-ジメチルー2-イミダゾリジノン 200部、アセトン 600部で洗浄を行い、110℃で8時間減圧乾燥して鮮やかな赤色の α 型結晶 17.7部（収率 28%）を得た。この赤色の α 型結晶について、赤外分光分析及び電界脱離質量分析（FD-MS）を行ったところ、下記の結果が得られた。

赤外分光分析

日本分光株式会社製のフーリエ変換赤外分光光度計「FT/IR-550型」を用いて、赤外分光分析を行った結果、下記の伸縮振動による吸収ピークが観察された。

3200 cm^{-1} : イミダゾロン環のアミドのN-H伸縮振動

1720 cm^{-1} : メチルエステルのC=O伸縮振動

1695 cm^{-1} : イミダゾロン環のC=O伸縮振動

1220 cm^{-1} : メチルエステルのC-O伸縮振動

電界脱離質量分析（FD-MS）

株式会社島津製作所製のガスクロマトグラフ質量分析計「GCMS 9100 MK 二重収束型」を用いて、電界脱離質量分析を行った結果、分子量 488 の分子イオンピークが検出された。

これらの分析結果から、実施例 1 で得られた赤色の α 型結晶は、前記の化合物（7）であることが同定された。

さらに、実施例 1 で得られた赤色の α 型結晶について、理学電機株式会社製のX線回折装置「RINT Ultima+」を用いて、下記の条件でCu-K α 線照射による粉末X線回折分析を行った。

使用電力：40 kV、30 mA

サンプリング角度：0.020°

発散・散乱スリット：(1/2)

発光スリット：0.3 mm

スキャンスピード：2° /分

上記の粉末X線回折分析で得られたX線回折パターンを図1に示す。前記化合物(7)の赤色の α 型結晶は、Cu-K α 特性X線に対するブラッグ角 2θ が $9.9 \pm 0.2^\circ$ 、 $12.8 \pm 0.2^\circ$ 、 $15.0 \pm 0.2^\circ$ 及び $25.0 \pm 0.2^\circ$ に回折ピークを有していた。

実施例2

実施例1で得られた赤色の α 型結晶2部をN,N-ジメチルホルムアミド100部中に加え、90°Cで6時間攪拌した。室温まで冷却した後、スラリーをろ過し、アセトン50部で洗浄を行い、110°Cで8時間減圧乾燥して鮮やかな黄色の β 型結晶1.6部(収率80%)を得た。

得られた黄色の β 型結晶について、実施例1で得られた赤色の α 型結晶と同様の方法により粉末X線回折分析を行った。そのX線回折パターンを図2に示す。この結晶は α 型結晶と異なり、Cu-K α 特性X線に対するブラッグ角 2θ が $14.3 \pm 0.2^\circ$ 、 $16.6 \pm 0.2^\circ$ 、 $24.2 \pm 0.2^\circ$ 及び $24.8 \pm 0.2^\circ$ に回折ピークを有していた。

実施例3

実施例1で得られた赤色の α 型結晶15部と食塩150部とを37.5部のジエチレングリコールとともにニーダーにより混練摩砕した。この混練物を60°Cの水1000部に解膠し、ろ過を行った。得られたウェットケーキを60°Cの水1000部に解膠した後、ろ過を行う洗浄工程を3回繰り返した。洗浄後のウェットケーキを110°Cで8時間減圧乾燥し、鮮やかな赤紫色の γ 型結晶13.5部(収率90%)を得た。

得られた赤紫色の γ 型結晶について、実施例1で得られた赤色の α 型結晶と同様の方法により粉末X線回折分析を行った。そのX線回折パターンを図3に示す。この結晶は α 型及び β 型結晶と異なり、Cu-K α 特性X線に対するブラッグ角

2 θ が9.9 \pm 0.2 $^{\circ}$ 、14.3 \pm 0.2 $^{\circ}$ 、16.3 \pm 0.2 $^{\circ}$ 、24.5 \pm 0.2 $^{\circ}$ 及び26.0 \pm 0.2 $^{\circ}$ に回折ピークを有していた。

実施例 4

実施例1で得られた赤色の α 型結晶2部を濃硫酸（硫酸濃度95%以上）10部に溶解した。この硫酸溶液を100部の水中に投入しところ、赤色の結晶が析出しスラリー状となった。このスラリーをろ過した後、ろ液が中性になるまで水洗を行った。洗浄後のウェットケーキを110 $^{\circ}$ Cで8時間減圧乾燥し、青みの赤色の δ 型結晶1.8部（収率90%）を得た。

得られた青みの赤色の δ 型結晶について、実施例1で得られた赤色の α 型結晶と同様の方法により粉末X線回折分析を行った。そのX線回折パターンを図4に示す。この結晶は α 型、 β 型及び γ 型結晶と異なり、Cu-K α 特性X線に対するブラッグ角2 θ が12.8 \pm 0.2 $^{\circ}$ 、15.8 \pm 0.2 $^{\circ}$ 、25.0 \pm 0.2 $^{\circ}$ 及び26.5 \pm 0.2 $^{\circ}$ に回折ピークを有していた。

上記の実施例1～4で得られた4つの結晶型の色相及びCu-K α 特性X線ピークをまとめたものを表1に示す。

表 1

結晶型	α 型	β 型	γ 型	δ 型
色相	赤色	黄色	赤紫色	青みの赤色
Cu-K α 特性 X 線ピーク (\pm 0.2 $^{\circ}$)	9.9 $^{\circ}$	14.3 $^{\circ}$	9.9 $^{\circ}$	12.8 $^{\circ}$
	12.8 $^{\circ}$	16.6 $^{\circ}$	14.3 $^{\circ}$	15.8 $^{\circ}$
	15.0 $^{\circ}$	24.2 $^{\circ}$	16.3 $^{\circ}$	25.0 $^{\circ}$
	25.0 $^{\circ}$	24.8 $^{\circ}$	24.5 $^{\circ}$	26.5 $^{\circ}$
			26.0 $^{\circ}$	

実施例 5

焼き付け塗料用アクリル樹脂（大日本インキ化学工業株式会社製の製品名「ベッコゾール J-524-IM-60」）70%とメラミン樹脂（大日本インキ化学工業株式会社製の製品名「スーパーベッカミン G-821-60」）30%との混合樹脂66部を、キシレン：n-ブタノール=7：3の混合溶剤12部に溶解してバインダー樹脂溶液を得た。

上記バインダー樹脂溶液78部に、実施例1で得られた α 型結晶2部を加え、

ペイントコンディショナーにより2時間攪拌分散させて塗料(1)を得た。

実施例6

実施例5で用いた α 型結晶を実施例2で得られた β 型結晶に代えた以外は実施例5と同様にして塗料(2)を得た。

実施例7

実施例5で得られた塗料(1)5部と実施例6で得られた塗料(2)5部とを混合し、混合塗料(1)10部を得た。

比較例1

実施例5で用いた α 型結晶を赤色顔料(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製の製品名「イルガジン DPP Red BO」(C. I. Pigment Red 254):以下、「DPP-BO」とする。)に代えた以外は実施例5と同様にして塗料(3)を得た。

比較例2

実施例5で用いた α 型結晶を赤色顔料(クラリアントジャパン株式会社製の製品名「NOVOPERM RED HFT」(C. I. Pigment Red 175):前記化合物(2)に相当、以下、「HFT」という。)に代えた以外は実施例5と同様にして塗料(4)を得た。

比較例3

実施例5で用いた α 型結晶を黄色顔料(大日本インキ化学工業株式会社製の製品名「SYMULER FAST YELLOW 4192」(C. I. Pigment Yellow 154):前記化合物(3)に相当、以下、「4192」とする。)に代えた以外は実施例5と同様にして塗料(5)を得た。

比較例4

比較例1で得られた塗料(3)5部と比較例3で得られた塗料(5)5部を混合し、混合塗料(2)10部を得た。

比較例5

比較例2で得られた塗料(4)5部と比較例3で得られた塗料(5)5部を混合し、混合塗料(3)10部を得た。

塗料の凝集性評価

上記の実施例 5 ～ 7 及び比較例 1 ～ 5 で得られた塗料について、調製直後の塗料中の顔料の体積平均粒子径を日機装株式会社製のマイクロトラック粒度分布測定装置「UPA150」を用いて測定した。また、これらの塗料を室温で 1 日放置した後の塗料中の顔料の体積平均粒子径を同様にして測定した。さらに、塗料を 1 日放置した後の体積平均粒子径から、塗料を調製した直後の体積平均粒子径を差し引いた体積平均粒子径の差 (Δ 平均粒子径) を算出した。この Δ 平均粒子径を用いて、以下の評価基準により凝集性を評価した。

A : Δ 平均粒子径が $0.20 \mu\text{m}$ 未満、B : Δ 平均粒子径が $0.20 \mu\text{m}$ 以上
塗料のニス別れ評価

上記の実施例 5 ～ 7 及び比較例 1 ～ 5 で得られた塗料を透明ガラス製のサンプル管に入れ、室温で 2 週間放置した後の塗料の状態を目視で観察し、ニス別れ (顔料と樹脂溶液が分離し、塗料の上層に透明な樹脂溶液層を生じる現象) の有無を確認した。得られた結果から、以下の評価基準によりニス別れを評価した。

A : ニス別れあり、B : ニス別れなし

上記の実施例 5 ～ 7 及び比較例 1 ～ 5 で得られた塗料の評価結果をまとめたものを表 2 に示す。

表 2

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
塗料の種類	塗料 (1)	塗料 (2)	混合塗料 (1)	塗料 (3)	塗料 (4)	塗料 (5)	混合塗料 (2)	混合塗料 (3)
顔料の種類	α 型結晶	β 型結晶	α 型結晶 β 型結晶	DPP-BO	HFT	4 1 9 2	DPP-BO 4 1 9 2	HFT 4 1 9 2
調製直後の顔料の 平均粒子径 (μm)	0.97	1.49	1.26	1.14	0.87	1.55	1.44	1.89
1 日放置後の顔料 の平均粒子径 (μm)	0.95	1.34	1.25	1.37	1.20	1.81	1.65	2.45
Δ 平均粒子径 (μm)	-0.02	-0.15	-0.01	0.23	0.33	0.26	0.21	0.56
塗料の凝集性	A	A	A	B	B	B	B	B
塗料のニス別れ	A	A	A	B	B	B	B	B

上記の表 2 に示した結果から、以下のことが分かった。

実施例 5 及び 6 の結果から、本発明のベンツイミダゾロン化合物の α 型結晶又は β 型結晶をそれぞれ単独で塗料に用いた場合、顔料の凝集及びニス別れを生じないことが分かった。

実施例 7 の結果から、本発明のベンツイミダゾロン化合物の α 型結晶を用いた塗料と β 型結晶を用いた塗料とを混合した場合、顔料の凝集及びニス別れを生じないことが分かった。

比較例 1 及び 2 の結果から、一般の顔料である DPP-BO、HFT 又は 4192 をそれぞれ単独で塗料に用いた場合、顔料の凝集及びニス別れを生じることが分かった。

比較例 4 の結果から、一般の顔料である DPP-BO を用いた塗料 (3) と 4192 を用いた塗料 (5) とを混合した場合、顔料の凝集及びニス別れを生じることが分かった。

比較例 5 は、一般の顔料である HFT を用いた塗料 (4) と、HFT と類似の構造式を有する 4192 を用いた塗料 (5) とを混合した例であるが、この場合にも顔料の凝集及びニス別れを生じることが分かった。また、HFT を用いた塗料 (4) 中の顔料の平均粒子径は $0.87 \mu\text{m}$ で、4192 を用いた塗料 (5) 中の顔料の平均粒子径は $1.55 \mu\text{m}$ であるので、これらの塗料を等量ずつ混合した混合塗料 (3) 中の顔料の平均粒子径は、これらの平均粒子径の平均である $1.21 \mu\text{m}$ であると予測される。しかし、これら 2 種の塗料を混合した直後の平均粒子径の実測値は $1.89 \mu\text{m}$ であるため、これら 2 種の塗料を混合した直後に顔料の凝集を生じたと考えられる。

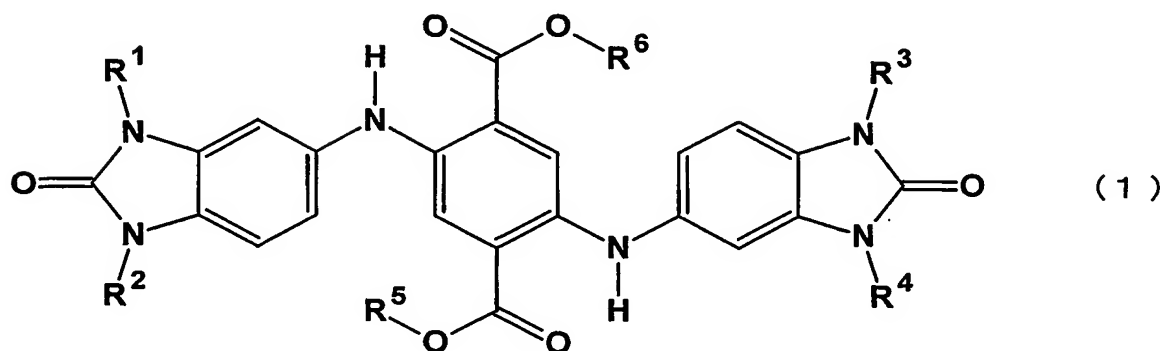
産業上の利用の可能性

本発明の一般式 (1) で表わされるベンツイミダゾロン化合物は、顔料分散剤を添加しなくても分散安定性に優れるため、印刷インキ、塗料、各種プラスチック用着色剤、トナー、インクジェット用インキ、カラーフィルター等の着色用顔料として有用である。特に、前記一般式 (1) における R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 がすべて水素原子であり、かつ R^5 及び R^6 がメチル基である化合物は、単一の構

造式であるが、その結晶構造の相違によって、鮮やかな赤色、黄色、赤紫色、青みの赤色といった異なる色相を有するので、単独で用いるばかりでなく、中間色を得る際の調色用顔料として、これら色相の異なる顔料を2種以上併用しても、顔料の凝集を抑制できるため非常に有用である。

請求の範囲

1. 下記一般式(1)で表わされるベンツイミダゾロン化合物。



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基、又は炭素原子数1～5のアルコキシ基を表わし、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して炭素原子数1～5のアルキル基を表わす。)

2. 上記一般式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 がすべて水素原子であり、かつ R^5 及び R^6 がメチル基である請求項1記載のベンツイミダゾロン化合物。
3. Cu-K α 特性X線に対するブラッグ角 2θ が、 $9.9 \pm 0.2^\circ$ 、 $12.8 \pm 0.2^\circ$ 、 $15.0 \pm 0.2^\circ$ 及び $25.0 \pm 0.2^\circ$ に回折ピークを有する請求項2記載のベンツイミダゾロン化合物。
4. Cu-K α 特性X線に対するブラッグ角 2θ が、 $14.3 \pm 0.2^\circ$ 、 $16.6 \pm 0.2^\circ$ 、 $24.2 \pm 0.2^\circ$ 及び $24.8 \pm 0.2^\circ$ に回折ピークを有する請求項2記載のベンツイミダゾロン化合物。
5. Cu-K α 特性X線に対するブラッグ角 2θ が、 $9.9 \pm 0.2^\circ$ 、 $14.3 \pm 0.2^\circ$ 、 $16.3 \pm 0.2^\circ$ 、 $24.5 \pm 0.2^\circ$ 及び $26.0 \pm 0.2^\circ$ に回折ピークを有する請求項2記載のベンツイミダゾロン化合物。
6. Cu-K α 特性X線に対するブラッグ角 2θ が、 $12.8 \pm 0.2^\circ$ 、 $15.8 \pm 0.2^\circ$ 、 $25.0 \pm 0.2^\circ$ 及び $26.5 \pm 0.2^\circ$ に回折ピークを有する請求項2記載のベンツイミダゾロン化合物。

1 / 2

FIG. 1

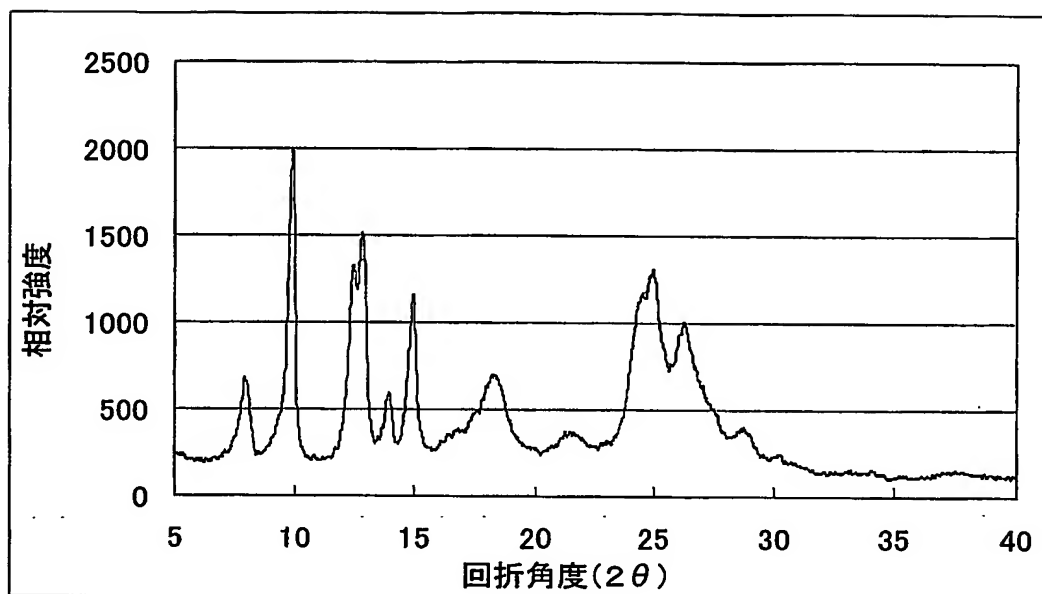
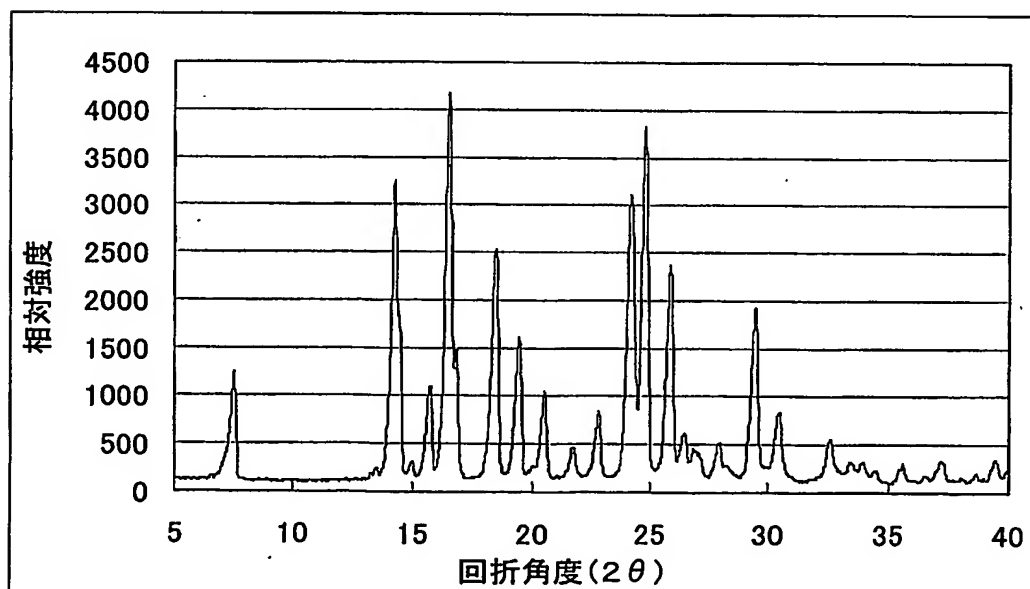


FIG. 2



2 / 2

FIG. 3

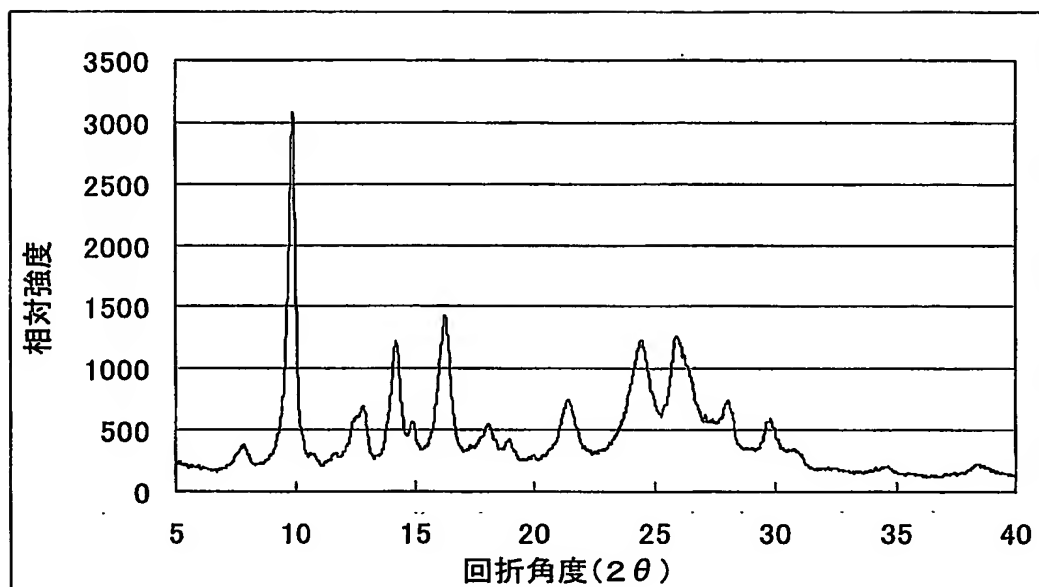
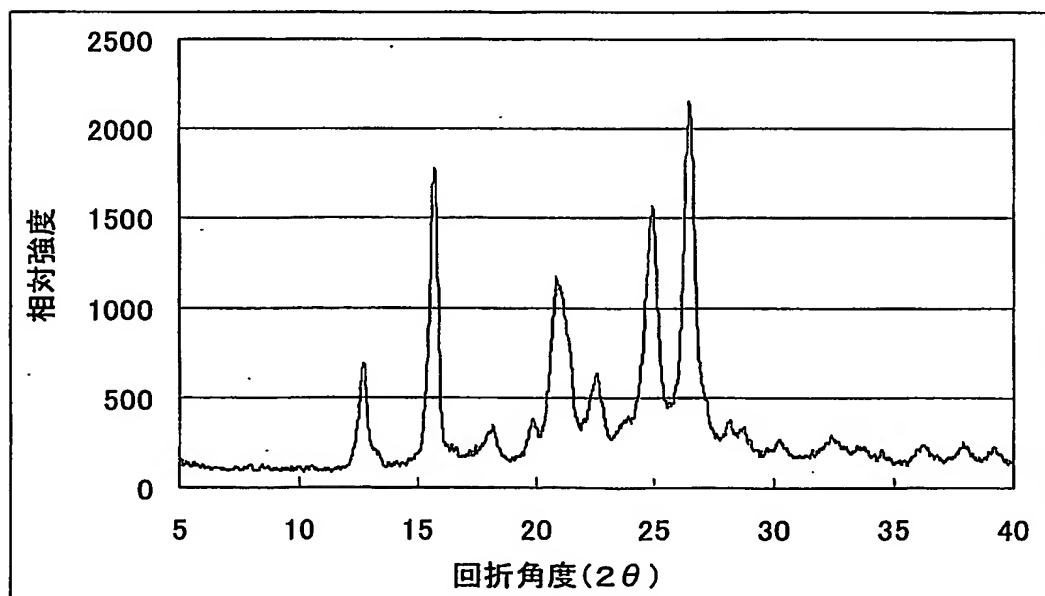


FIG. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009224

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C09B57/00, C07D235/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C09B57/00, C07D235/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 62-101655 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 12 May, 1987 (12.05.87), (Family: none)	1-6
A	JP 2001-172520 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 26 June, 2001 (26.06.01), (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 September, 2004 (09.09.04).

Date of mailing of the international search report
12 October, 2004 (12.10.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. 7 C09B57/00, C07D235/26		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. 7 C09B57/00, C07D235/26		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CAPLUS (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 62-101655 A (三菱化成工業株式会社), 1987.05.12 (ファミリーなし)	1-6
A	J P 2001-172520 A (東洋インキ製造株式会社), 2001.06.26 (ファミリーなし)	1-6
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
09.09.2004	12.10.2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 松本 直子	4 H 9546
	電話番号 03-3581-1101 内線 3443	